

AL6

AN 2004-112962 [12] WPIDS  
DNN N2004-089888 DNC C2004-046540  
TI Manufacture of fluoride salt of organic onium for manufacture of organic

onium salt of tetrafluoro aluminate, involves reacting organic onium salt

and inorganic fluoride salt, in presence of water.

DC E11 E12 L03 V01 X16

PA (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

CYC 1

PI JP 2003335734 A 20031128 (200412)\* 8<--

ADT JP 2003335734 A JP 2002-140447 20020515

PRAI JP 2002-140447 20020515

AN 2004-112962 [12] WPIDS

AB JP2003335734 A UPAB: 20040218

NOVELTY - An organic onium salt and an inorganic fluoride salt are

reacted, in presence of water to obtain fluoride salt of an organic onium.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for

manufacture of organic onium salt of tetrafluoro aluminate.

USE - For manufacture of organic onium salt of tetrafluoro aluminate

(claimed) used as dispersant, antistatic agent, surfactant, phase transfer

catalyst, softening agent, detergent, disinfectant, preservative, anti

blocking agent of fertilizer or particulate material, anti coagulant, and

electrolyte for electrochemical components such as battery and

electrolytic capacitor.

ADVANTAGE - The manufacturing method produces high yield fluoride

salt of organic onium.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-335734

(P2003-335734A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 7 C 209/68		C 0 7 C 209/68	4 H 0 0 6
211/63		211/63	
211/64		211/64	
C 0 7 D 233/06		C 0 7 D 233/06	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-140447 (P2002-140447)

(22) 出願日 平成14年5月15日 (2002.5.15)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宮内 博夫

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 武田 政幸

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機オニウムのフッ化物塩の製造方法、及びテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池や電解コンデンサ等の電気化学的素子の電解質をはじめとする各種化学品として有用なテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩を、工業的かつ高収率で得る方法の提供。

【解決手段】 有機オニウム塩（例えば、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩）及び無機フッ化物塩（例えば、フッ化アンモニウム）を、水の存在下に反応させることを特徴とする有機オニウムのフッ化物塩（例えば、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩）の製造方法、及びこれと三フッ化アルミニウム（例えば、三フッ化アルミニウムの3水和物）とを反応させることを特徴とするテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩（例えば、テトラフルオロアルミネートの1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩）製造方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機オニウム塩及び無機フッ化物塩を、水の存在下に反応させることを特徴とする有機オニウムのフッ化物塩の製造方法。

【請求項2】 有機オニウム塩が一般式  $QRCO_3$  (式中、Qは有機オニウムを表し、Rは炭素数10以下のアルキル基を表す) で表される化合物であることを特徴とする



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラールキル基を表すが、 $R^1 \sim R^4$ の2以上が水素原子を表すことはない。また  $R^1 \sim R^4$ は、一部または全てが互いに結合し、窒素原子を有していてもよい環を形成してもよく、また環は不飽和結合を有していてもよく、さらにかかる環は置換基を有していてもよい。Aは窒素原子またはリン原子を表す。)

【請求項5】 有機オニウムが、四級化アンモニウム、四級化ホスホニウム、四級化イミダゾリウム、四級化環状アミジニウム及びアンモニウムからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】 有機オニウムの総炭素数が4～12であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】 有機オニウムが1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム及び1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムから選ばれることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】 水を有機オニウム塩に対して0. 1～50モル倍使用することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 無機フッ化物塩がフッ化アンモニウム、アルカリ金属のフッ化物塩及びアルカリ土類金属のフッ化物塩から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】 無機フッ化物塩がフッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】 有機オニウム塩及び無機フッ化物塩を水の存在下に反応させ、これに三フッ化アルミニウムを反応させることを特徴とするテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩の製造方法。

【請求項12】 三フッ化アルミニウムが三フッ化アルミニウムの3水和物である請求項11記載の製造方法。

\* する請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 有機オニウム塩が有機オニウムのメチル炭酸塩である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 有機オニウムが下記(1)式で表されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【化1】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、有機オニウムのフッ化物塩の製造方法及びテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩の製造方法に関する。テトラフルオロアルミネートのオニウム塩は、界面活性剤、相関移動触媒、柔軟剤、洗剤等の帯電防止剤、アスファルト、セメント等の分散剤、殺菌剤、防腐剤、肥料や粒状物の抗ブロッキング剤、抗凝集剤等として幅広い分野で使用される有用な化学物質であり、特に電池や電解コンデンサ等の電気化学的素子用電解質として有用である。

【0002】

【従来の技術】有機オニウムのフッ化物塩の一般的な製造法としては有機オニウムの水酸化物塩やハロゲン化物塩にフッ化水素又はその塩を作用させる方法(特開平6-219998号公報)、フッ化アルキル又はフッ化アリールでアミンやホスフィンなどを四級化する方法(Journal of fluorine chemistry, 1998年, 90巻, 139ページ)が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、有機オニウムのフッ化物塩やテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩などが、電気化学的用途に使われる場合、ハロゲン化合物の含有が厳しく制限されている。従って、有機オニウムのフッ化物塩の原料としては最近では有機オニウムの炭酸水素塩やメチル炭酸塩、特にメチル炭酸塩を使用する方法も開示されている(特開平11-310555号公報)。

【0004】有機オニウムのメチル炭酸塩から有機オニウムのフッ化物塩を得る場合、フッ化水素を使用することもできるが、毒性の問題や取り扱いが困難なことから、無機フッ化物塩が使用されることがある。しかしながら下記式に示すように無機フッ化物塩とメチル炭酸塩との反応は塩交換の平衡反応であるため収率には自ずと限界があった。フッ化アンモニウムを使用する場合、塩交換で生成するメチル炭酸アンモニウムを加熱分解することにより平衡を生成系にずらすことができる。しかし

(3)

ながらこのとき同時に生成したカルバミン酸アンモニウムが加熱とともに昇華し、反応器の壁面や冷却部分に付着し、最悪の場合は閉塞するという問題が発生した。

【0005】

【化2】  $QMeCO_3 + NH_4F \rightleftharpoons QF + NH_4MeCO_3$  (平衡反応)

$NH_4MeCO_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 + MeOH$  (熱分解)

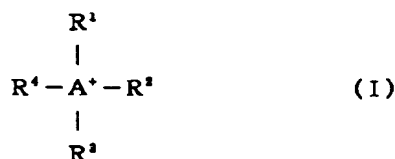
$NH_3 + 1/2 CO_2 \rightarrow 1/2 NH_2CO_2NH_4$  (昇華性固体生成)

従って、安全に収率良く有機オニウムのフッ化物塩を製造する方法の開発が強く望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは有機オニウム塩及び無機フッ化物塩を水の存在下に反応させることで、反応器壁面や冷却部分に固体が付着せずに高い収率で有機オニウムのフッ化物塩が製造出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。水の効果はメチル炭酸アンモニウムと水が反応することにより、炭酸水素アンモニウムが生成し、炭酸水素アンモニウムがより溶解度が低いことから、前記式の平衡が生成系へ移動するためと考えられる。

【0007】すなわち本発明の要旨は、有機オニウム塩及び無機フッ化物塩を、水の存在下に反応させることを\*



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表すが、 $R^1 \sim R^4$ の2以上が水素原子を表すことはない。また $R^1 \sim R^4$ は、一部または全てが互いに結合し、窒素原子を有していてもよい環を形成してもよく、また環は不飽和結合を有していてもよく、さらにかかる環は置換基を有していてもよい。Aは窒素原子またはリン原子を表す。)

$R^1 \sim R^4$ で定義されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~20の、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~20の、より好ましくは炭素数3~6のシクロアルキル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~20の、より好ましくは炭素数6~10のアリール基が挙げら

4

\*特徴とする有機オニウムのフッ化物塩の製造方法に存する。また本発明第2の発明の要旨は、有機オニウム塩及び無機フッ化物塩を水の存在下に反応させ、これに三フッ化アルミニウムを反応させることを特徴とするテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩の製造方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の製法における原料の一つは有機オニウム塩であり、好ましくは $QRCO_3$  (式中、Qは有機オニウムを表し、Rは炭素数10以下のアルキル基を表す)で表される有機オニウム塩である。ここでRで定義される炭素数10以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等が挙げられる。本発明におけるより好ましい有機オニウム塩は、メチル炭酸塩である。

【0009】本発明における有機オニウムとは、孤立電子対を有する元素(窒素、リンなど)を含む化合物において、これらの孤立電子対にプロトンや他の陽イオンが配位結合して生ずる化合物の総称であり、特に制限はされないが、下記(I)式で表されるものが好ましく使用される。

【0010】

【化3】

れ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数7~20の、より好ましくは炭素数7~11のアラルキル基が挙げられる。

【0011】これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、ホルミル基等が挙げられる。前記(I)式で表される有機オニウムの代表例としては、四級化アンモニウム、四級化ホスホニウム、四級化イミダゾリウム、四級化環状アミジニウム、アンモニウム等を挙げることができる。また有機オニウム塩としては、有機オニウム塩に水やメタノール等の配位性化合物が配位したものが包含する。

【0012】四級化アンモニウムの具体例としては、例えばテトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチル-*n*-プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、トリメチル-*n*-ブチルアンモニウム、トリメチルイソブチルアンモニウム、トリメチル

(4)

5

-t-ブチルアンモニウム、トリメチル-n-ヘキシル  
 アンモニウム、ジメチルジ-n-プロピルアンモニウ  
 ム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチル-  
 n-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリー  
 n-プロピルアンモニウム、メチルトリイソプロピルア  
 ンモニウム、メチルジ-n-プロピルイソプロピルア  
 ンモニウム、メチル-n-プロピルジイソプロピルア  
 ンモニウム、トリエチル-n-プロピルアンモニウム、トリ  
 エチルイソプロピルアンモニウム、トリエチル-n-ブ  
 チルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウ  
 ム、トリエチル-t-ブチルアンモニウム、ジメチルジ  
 -n-ブチルアンモニウム、ジメチルジイソブチルア  
 ンモニウム、ジメチルジ-t-ブチルアンモニウム、ジメ  
 チル-n-ブチルエチルアンモニウム、ジメチルイソブ  
 チルエチルアンモニウム、ジメチル-t-ブチルエチル  
 アンモニウム、ジメチル-n-ブチルイソブチルアンモ  
 ニウム、ジメチル-n-ブチル-t-ブチルアンモニウ  
 ム、ジメチルイソブチル-t-ブチルアンモニウム、ジ  
 エチルジ-n-プロピルアンモニウム、ジエチルジイソ  
 プロピルアンモニウム、ジエチル-n-プロピルイソブ  
 ロピルアンモニウム、エチルトリー-n-プロピルアンモ  
 ニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチル  
 ジ-n-プロピルイソプロピルアンモニウム、エチル-  
 n-プロピルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルメ  
 チル-n-プロピルアンモニウム、エチルジメチル-n  
 -プロピルアンモニウム、エチルメチルジ-n-プロピ  
 ルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモ  
 ニウム、エチルジメチルイソプロピルアンモニウム、エチ  
 ルメチルジイソプロピルアンモニウム、エチルメチル-  
 n-プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ-n-  
 プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウ  
 ム、n-プロピルトリイソプロピルアンモニウム、ジ-  
 n-プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリー-n-  
 プロピルイソプロピルアンモニウム、トリメチルブチ  
 ルアンモニウム、トリメチルベンチルアンモニウム、トリ  
 メチルヘキシルアンモニウム、トリメチルヘブチルア  
 ンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチ  
 ルノニルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウ  
 ム、トリメチルウンデシルアンモニウム、トリメチルド  
 デシルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム；  
 トリメチルフェニルアンモニウム、テトラフェニルア  
 ンモニウム等の芳香族置換アンモニウム；N，N-ジメチ  
 ルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニ  
 ウム、N，N-ジエチルピロリジニウム、N，N-テト  
 ラメチレンピロリジニウム等のピロリジニウム化合物；  
 N，N-ジメチルピベリジニウム、N-エチル-N-メ  
 チルピベリジニウム、N，N-ジエチルピベリジニウ  
 ム、N，N-テトラメチレンピベリジニウム、N，N-  
 ペンタメチレンピベリジニウム等のピベリジニウム化  
 合物；N，N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N

6

-メチルモルホリニウム、N，N-ジエチルモルホリニ  
 ウム等のモルホリニウム化合物等の脂肪族環状アンモニ  
 ウム；N-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウ  
 ム、N-n-プロピルピリジニウム、N-イソプロピル  
 ピリジニウム、N-n-ブチルピリジニウム等の含窒素  
 ヘテロ芳香族化合物等を挙げることができる。

【0013】四級化ホスホニウムの具体例としては、テ  
 トラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニ  
 ウム、テトラエチルホスホニウム等を挙げることができ  
 る。四級化イミダゾリウムの具体例としては、1，3-  
 ジメチルイミダゾリウム、1，2，3-トリメチルイミ  
 ダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、  
 1-エチル-2，3-ジメチルイミダゾリウム、1，3-  
 ジエチルイミダゾリウム、1，2-ジエチル-3-メ  
 チルイミダゾリウム、1，3-ジエチル-2-メチルイ  
 ミダゾリウム、1，2-ジメチル-3-n-プロピルイ  
 ミダゾリウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリ  
 ウム、1-メチル-3-n-プロピル-2，4-ジメチ  
 ルイミダゾリウム、1，2，3，4-テトラメチルイミ  
 ダゾリウム、1，2，3，4，5-ペンタメチルイミダ  
 ゾリウム、2-エチル-1，3-ジメチルイミダゾリウ  
 ム、1，3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウ  
 ム、1，3-ジメチル-2-n-ベンチルイミダゾリウ  
 ム、1，3-ジメチル-2-n-ヘブチルイミダゾリウ  
 ム、1，3，4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチ  
 ル-1，3，4-トリメチルイミダゾリウム、1，3-  
 ジメチルベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メ  
 チルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダ  
 ゾリウム、1-フェニル-2，3-ジメチルイミダゾリ  
 ウム、1-ベンジル-2，3-ジメチルイミダゾリウ  
 ム、2-フェニル-1，3-ジメチルイミダゾリウム、  
 2-ベンジル-1，3-ジメチルイミダゾリウム、1，  
 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミダゾリウム、  
 1，3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリウ  
 ム等、さらには2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1，  
 3-ジメチルイミダゾリウム、1-(2'-ヒドロキ  
 シ)エチル-2，3-ジメチルイミダゾリウム、2-エ  
 トキシメチル-1，3-ジメチルイミダゾリウム、1-  
 エトキシメチル-2，3-ジメチルイミダゾリウム等の  
 ヒドロキシル基やエーテル結合を有する基等を挙げること  
 ができる。

【0014】四級化環状アミジニウムの具体例として  
 は、1，3-ジメチルイミダゾリニウム、1，2，3-  
 トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチル  
 イミダゾリニウム、1-エチル-2，3-ジメチルイミ  
 ダゾリニウム、1，3-ジエチルイミダゾリニウム、  
 1，2-ジエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1，  
 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリニウム、1，2-  
 ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリニウム、1-n  
 -ブチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-

(5)

7  
3-n-プロピル-2, 4-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ベンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム等のイミダゾリニウム化合物；1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリエチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジエチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルテトラヒドロピリミジニウム等のテトラヒドロピリミジニウム化合物；5-メチル-1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕ノネン-5, 8-メチル-1, 8-ジアザピシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-7, 1, 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリニウム、さらには2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-(2'-ヒドロキシ)エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-エトキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-エトキシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム等のヒドロキシ基やエーテル結合を有する基を挙げることができる。

【0015】アンモニウムの具体例としては、トリメチルアンモニウム、エチルジメチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-メチルイミダゾリニウム、1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕ノネニウム-5, 1, 8-ジアザピシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセニウム-7等を挙げることができる。

【0016】これらのうち、総炭素数が4~12である有機オニウムが好ましく、なかでもテトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ベンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムからなる群から選択される一種以上の化合物であることが好ましく、更に好ましくは、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムであることが好ましい。

8  
ム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ベンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ベンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムからなる群から選択される一種以上の化合物であることが好ましく、更に好ましくは、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムであることが好ましい。

【0017】これらの有機オニウム塩はそのまま使用することも出来るし、溶媒に溶解したものも使用できる。また、四級化反応液をそのまま使用することも出来る。例えば1-エチル-2-メチルイミダゾールをジメチルカーボネートで四級化した反応液をそのまま使用することも出来る。本発明の製法における他の原料の一つは無機フッ化物塩である。無機フッ化物塩としてはフッ化アンモニウム、アルカリ金属のフッ化物塩及びアルカリ土類金属のフッ化物塩から選ばれる化合物が好ましい。具体的には、フッ化アンモニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどが挙げられる。これらのうちフッ化アンモニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムがより好ましく、フッ化アンモニウムが特に好ましい。こ

(6)

9

これらの無機フッ化物塩はそれぞれ混合していても良く、溶媒に溶解して使用することもできる。

【0018】本願方法にて使用可能な溶媒としては、例えば水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、エチル-*n*-プロピルエーテル、エチル-イソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*n*-プロピルイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系；酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のエステル類等が挙げられる。この中で更に好ましくは、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトンが挙げられる。これらの溶媒は、単独でも混合して用いても良い。

【0019】無機フッ化物塩の使用量は特に制限されないが、好ましくは有機オニウム塩に対して0.5～10モル倍、より好ましくは0.8～2モル倍、特に好ましくは0.9～1.2モル倍使用される。また本発明の方法は水の存在下に行われるが、水の使用量は有機オニウム塩に対して0.1～50モル倍であることが好ましく、より好ましくは0.5～30モル倍、特に好ましくは0.8～20モル倍使用できる。

【0020】反応方法は、有機オニウム塩又はその溶液、無機フッ化物塩又はその溶液、水、さらに必要に応じて溶媒のそれぞれを混合することによって行う。混合の順序は特に制限なく、予め数種を混合したものを他の成分に添加するなどの方法も可能である。これらのうち無機フッ化物塩と水を混合したものに有機オニウム塩と溶媒を添加する方法、有機オニウム塩と溶媒を混合したものに無機フッ化物塩と水を混合したものを添加する方法、有機オニウム塩と溶媒と無機フッ化物塩を混合したものに水を添加する方法が好ましい。

【0021】反応温度は制限がないが、-20～150℃で、好ましくは0～100℃で実施できる。フッ化アンモニウムを使用する場合は45℃以下で反応させることが好ましい。反応液に固体が含まれている場合は、反応液は通常固-液の2相になるが、固体部分は濾過などで除去する。液体部分に無機陽イオンが残存している場合は、無機陽イオンを除去することが好ましい。除去の方法はイオン交換樹脂などのイオン吸着剤と接触させる方法、晶析や溶媒抽出等の方法で精製する方法、無機陽イオンがアンモニウムイオンの場合は常温又は加温下で減圧にすることによって行う。無機陽イオンの除去は無機

10

陽イオンの量の合計が有機オニウムの量に対して0.2モル%以下、好ましくは0.1モル%以下になるまで行う。

【0022】上記の方法で得られた有機オニウムのフッ化物塩は、必要により所望の純度まで晶析や抽出などの方法で精製することもできる。有機オニウムのフッ化物塩は、さらに三フッ化アルミニウムと反応させることによりテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩を取得することが出来る。三フッ化アルミニウムは、好ましくは三フッ化アルミニウムの水和物が使用でき、特に好ましくは三フッ化アルミニウムの3水和物が使用できる。

【0023】三フッ化アルミニウムの使用量は有機オニウムのフッ化物塩に対して0.5～10モル倍、好ましくは0.8～2モル倍、より好ましくは0.9～1.2モル倍使用できる。反応温度は制限がないが、-20～150℃で、好ましくは0～100℃で反応させる。

【0024】本発明により得られるテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩は、蒸留、抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の常法を用いて、分離、精製することができる。また本発明により得られるテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩を電解コンデンサに用いる場合には、高純度であることが望まれるため、塩は必要により晶析や溶媒抽出等により所望の純度にまで精製して使用される。

【0025】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【実施例1】ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.72mol/kg)580.9g(1000mmol)を仕込み22℃で攪拌した。この溶液にフッ化アンモニウム37.0g(1000mmol)と水74.1g(4111mmol)を同時に滴下した。そのまま30分間攪拌した後、さらに35℃で3時間攪拌した。反応液を濾過し、その一部をエバポレーターを使用して60℃で3時間濃縮し、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を374.2g得た。イオンクロマトグラフィーによる分析では収率66%であった。

【0026】この1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液366.7gと三フッ化アルミニウム3水和物134.5g(975mmol)を50℃で2時間加熱した。反応液を濾過し、溶媒を留去し、*n*-ブタノール441gから晶析してテトラフルオロアルミネートの1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム塩の白色結晶を得た。収量は

50

(7)

11

134. 1g、仕込みからのトータル収率は64%であった。

〔電解液の調製〕このテトラフルオロアルミネートの1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩をγ-ブチロラクトンに溶解し25%濃度の電解液を調製した。電気伝導率は24.3mS/cmであった。

〔実施例2〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77mol/kg)を56.5g(100mmol)とフッ化カリウム5.81g(100mmol)と水11.62g(646mmol)を仕込み、50℃で5時間攪拌した。反応液にメタノールを加えて濾過し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を8.4g得た。イオンクロマトグラフィーによる分析では収率82%であった。

〔0027〕この1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液88.2gと三フッ化アルミニウム3水和物13.8g(100mmol)を50℃で8時間加熱した。反応液を濾過し、溶媒を留去し、n-ブタノール46.0gから晶析してテトラフルオロアルミネートの1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩の白色結晶を得た。収量は18.7g、仕込みからのトータル収率は81%であった。

〔実施例3〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77mol/kg)を28.3g(50mmol)とフッ化カリウム2.90g(50mmol)を仕込み60℃で攪拌した。この液に水0.90g(50mmol)を滴下し、60℃で4時間攪拌した。反応液にメタノールを加えて濾過し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を76.6g得た。イオンクロマトグラフィーによる分析では収率48%であった。

〔実施例4〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.72mol/kg)58.1g(100mmol)とフッ化アンモニウム3.7g(100mmol)を仕込み30℃で攪拌した。この溶液に水18.0g(1000mmol)を滴下し、50℃で2時間攪拌して均一な反応液を得た。反応液をエバポレーターを使用して50℃で1時間濃縮し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を33.7g得た。

〔0028〕この1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液と三フッ化アルミニウム3水和物13.8g(100mmol)を50℃で2時間加熱した。反応液を濾過し、溶媒を留去し、n-ブタノール23.0gから晶析してテトラフルオロアルミネートの1-エチル-2, 3-ジメチルイミ

12

ダゾリニウム塩の白色結晶を得た。収量は18.5g、仕込みからのトータル収率は80%であった。

〔実施例5〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.72mol/kg)11.62g(20mmol)とフッ化アンモニウム0.74g(20mmol)を仕込み30℃で攪拌した。この溶液に水1.44g(80mmol)を滴下し、さらに30℃でメタノールを11.62g添加しそのまま2時間攪拌した。反応液に僅かに含まれる固体を濾過し、反応液をエバポレーターを使用して50℃で1時間濃縮し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を5.10g得た。

〔0029〕この1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液と三フッ化アルミニウム3水和物2.76g(20mmol)を50℃で3時間加熱した。反応液を濾過し、溶媒を留去し、n-ブタノール4.60gから晶析してテトラフルオロアルミネートの1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩の白色結晶を得た。収量は2.85g、仕込みからのトータル収率は62%であった。

〔比較例1〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77mol/kg)を28.3g(50mmol)とフッ化カリウム2.90g(50mmol)を仕込み60℃で5時間攪拌した。反応液にメタノールを加えて濾過し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を49.0g得た。イオンクロマトグラフィーによる分析では収率38%であった。

〔比較例2〕ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77mol/kg)を5.65g(10mmol)とフッ化アンモニウム0.37g(10mmol)を仕込み30℃で5時間攪拌した。反応液を濾過し、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液を5.23g得た。イオンクロマトグラフィーによる分析では収率27%であった。

〔比較例3〕ガラス製丸底フラスコにフッ化アンモニウム37.0g(1000mmol)とメタノール100mlを仕込み50℃で攪拌しながら、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77mol/kg)565.0g(1000mmol)を90分かけて滴下し、さらに50℃で5時間攪拌した。滴下中及びその後の攪拌中に白色の固体が反応器上部の冷却管に付着し、冷却管が閉塞したので一時反応を停止し冷却管の閉塞物を取り除く作業を数回実施しなければならなかった。

〔0030〕



(8)

13

【発明の効果】本発明方法によれば、電池、電解コンデンサ等の電気化学的素子用の電解質等の各種化学品とし

14

て有用なテトラフルオロアルミネートの有機オニウム塩を、高い収率で得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC52 BC31 BE60 BE90